

窒化反應用 金屬珪素 및 그 Compacts의 Characterization

(Densification of Silicon Nitride 1報)

朴 金 詰 · 崔 相 旭*

한양대학교

(1983年 8月 18日 接受)

The Characterization of Metal Silicon and Compacts for the Nitridation

Keum-Churl Park and Sang-Wook Choi*

Hanyang University

(Received August 18, 1983)

ABSTRACT

This work aims at characterizing silicon grains and its compacts. In order to remove iron, silicon grains were washed with 5N hydrochloride at 60-70°C for 170 hrs., and then followed the chemical analysis by atomic absorption spectrophotometer, X-ray diffraction analysis, SEM observation and specific surface area determination by B. E. T.

Mixtures of graded silicon particles with two or three different sizes were made into packings by mechanical vibration. The mixtures were used to make compacts with 10 mm in diameter and 70 mm in length by isostatically pressing at 1,208 kg/cm² (20 kpsi) and 4,225 kg/cm² (60 kpsi) respectively. Bulk densities of packings and compacts were measured.

A slip, made of magnesium nitrate solution and fine silicon particles, was spray-dried and then decomposed at 300°C for the purpose of coating the uniform layer of magnesium oxide on the surface of particles.

The results obtained are as follows;

- (1) About two thirds of iron content could be removed from silicon by washing silicon powders with hydrochloride.
- (2) Uniform layer of magnesium oxide on the surface of silicon could be prepared by spray-drying suspension and by decomposing it.
- (3) B. E. T. specific surface area of fine silicon particles was 2,826.753m²/kg.
- (4) In the binary system with two sizes of 40-53μm particles and < 10μm particles, the maximum bulk density of packing was 55% of theoretical value, and that of compacts, made at the pressure of 4,225 kg/cm² (60 kpsi), was 73% of theoretical value.
- (5) In the ternary system with three sizes, the maximum bulk density of packing was 1.43 g/cm³, and that of compacts was 1.80g/cm³ which is equivalent to 77.6% of theoretical value. The composition of the closest compact was consisted of 50% of 40-53μm particles, 20% of 10-30μm particles and 30% of < 10μm particles.

I. 緒 論

反應結合窒化珪素 (Reaction-Bonded Silicon Nitride;

RBSN)는 金屬珪素를 原料로 하여 1250~1450°에서 窒化反應시켜서 만들 수 있다¹⁾고 한다. 金屬珪素는 용융온도가 1413°C, 線膨脹係數가 $3.92 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ (300~1600°K)²⁾, 密度가 2.32 g/cm³ (고체)²⁾, 2.52 g/cm³ (액체)³⁾이며, 1350°C에서 蒸氣壓과 蒸發速度는 각각 10^{-7}

* 인하대학교

* Inha University

atm 과 10^{-6} kgm⁻² sec⁻¹이다⁴⁾. 또한 珪素粒子表面에는 두께 3 nm의 실리카膜(native silica film)을 갖고 있어 窒化反應에 방해要因이 된다⁵⁾고 한다. 珪素內의 鐵分은 窒化反應을 촉진⁶⁾시키는데 珪素와 낮은 溫度에서도 反應하여 液相의 FeSi₂이 만들어 지며, 이때 表面의 酸化物層(SiO₂)을 SiO로 변화시켜 隘에좁으므로 窒素가 珪素內로 擴散하는데 도와주게 된다⁵⁾. 이 때문에 β-Si₃N₄가 FeSi₂液相內에서 쉽게 生成된다고 한다.

窒化反應에 쓰여지는 珪素의 粒子크기는 10~25μm이고 compacts의 密度는 1.50~1.60 g/cm³, 氣孔이 약 20%이다. 珪素粒子의 모양^{6,7)}, 크기⁷⁾, 粒子分布와 混合比⁷⁻⁹⁾ 및 成形態¹⁰⁾ 등은 充塡密度와 compacts의 密度 및 強度에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 粒子充塡에 있어 둥근모양의 1種粒子만으로 된 것은 充塡密度가 약 62%, 2種球은 크기비 77.5 : 1, 부피비 74 : 26으로 混合하면 充塡密度가 84.5%, 3種球은 크기비 77 : 7 : 1, 부피비 66 : 25 : 9로 混合하면 充塡密度 93.5%, 또 4種球은 크기비 316 : 38 : 7 : 1, 부피비 60.7 : 230 : 10.2 : 6.1로 混合하면 充塡密度를 95.1%까지 얻을 수 있었다고 보고¹¹⁾하였다. 그러나 실제 球이 아닌 모양의 粒子를 充塡하였을 때는 球에 비하여 상당히 낮은 充塡密度를 나타내는데 모래로서 크기비 50.5 : 8 : 1, 부피비 70 : 10 : 20으로 混合하면 84.5%⁸⁾, chammote로서는 4~14 mesh 50%, 14~65 mesh 10%, 65~100 mesh 40%로 充塡하여 78%의 充塡密度를 얻었다¹²⁾고 한다.

Mangles 등¹³⁾은 珪素 compacts의 密度가 55%에서 85%로 增加됨에 따라 反應結合窒化珪素의 燒結時 收縮率은 20%에서 5%로 줄일 수 있다고 하였다.

본 연구에서는 窒化反應에서 FeSi₂液相이 低溫에서 生成되고¹⁵⁾ 珪素의 산화를 촉진¹⁶⁾시키는 등, 큰 영향⁶⁾을 주는 것으로 알려진 珪素中 鐵分을 가능한 한 최소로 줄여주기 위하여 珪素를 鹽酸處理한 다음, 不純物의 含量을 原子吸光器로 定量하고자 하며 充塡에 큰 영향을 주는 粒子의 모양, 크기 등을 走査電子顯微鏡으로 관찰하고 反應面積과 관계가 깊은 比表面積을 BET로 측정하고, 또 充塡성을 向上시켜 주고 compacts의 부피 密度를 높여 주기 위하여 粒度調整을 하는 등 粒子의 特性을 究明하고자 한다. 즉 窒化反應과 燒結성에 영향을 주는 粒子의 特性과 compacts의 特性을 규정함으로써 2次研究인 窒化反應과 燒結性¹⁷⁾研究에 기초로 삼고자 한다. 또한 燒結에 촉진효과를 주는 MgO는 鹽酸마그네슘溶液으로 침가하여 그 分散성을 높이고자 하였다.

II. 實驗方法

2.1 珪素의 鹽酸處理

炭化 텡그스텐(WC)材의 shatter box로 粉碎한 珪素 粒子중에서 10 μm 이하, 10~30 μm 및 40~53 μm를 택하여 鹽酸으로 處理한 다음 原料로 사용하였는데 鹽酸處理의 目的은 珪素中에 함유한 鐵分을 除去하는데 있고 그 방법은 粒子를 따로 16%의 鹽酸溶液에 넣고 약 70°C로 가열하면서 170시간동안 유지한 다음 濾過, 水洗 및 乾燥하였다.

2.2 X線回折分析

X線回折分析에 사용된 기기는 Philips 1300 series이며 사용조건은 CuKα, ni filter, range 10° cps, time const. 2 sec, scanning speed 1°/min, chart speed 1cm/min이었다.

2.3 不純物(金屬)의 分析

金屬珪素가 함유하는 Ca, Mg, Fe 및 Al 등의 不純物 含量을 측정하는데 Evans Electro-selenium Limited의 EEL 240 原子吸光器를 사용하였다.

2.3.1 標準溶液

(1) Fe 分析用은 2.5g의 순수鐵(Fe)線, (2) Mg 分析用은 4.145g의 MgO, (3) Ca 分析用은 4.24g의 CaCO₃, (4) Al 分析用은 2.5g의 순수 Al 線을 각각 5N 鹽酸에 녹여 증류수로 희석하여 0.5, 1.0, 2.5, 5.0, 10 및 30 ppm의 標準溶液을 만들고 原子吸光器로 이들 標準濃도에 대한 標準曲線을 만들었다.

2.3.2 試料溶液

최종의 分析값을 보충할 목적으로 金屬珪素를 窒化反應시켜 만든 窒化珪素와 金屬珪素를 각각 0.1g씩 취하고 이것을 5N 鹽酸 3ml에 넣어 녹인 다음, 증류수를 가하여 1000ml 되게 만들었다. 이중 100ml만 취하여 다시 증류수를 가하여 1000ml로 만들었다. 이 溶液을 原子吸光器로 측정하여 標準曲線으로부터 그 含量을 구하였다.

2.3.3 實驗條件

原子吸光器의 實驗條件은 Table 1과 같다.

2.4 微粒子珪素의 모양

微粒子의 珪素를 gold sputtering한 다음 Camscan社의 走査顯微鏡으로 粒子의 모양을 관찰하였다.

2.5 珪素의 比表面積 측정

珪素粒子의 比表面積 측정에는 Perkin-Elmer BET를 사용하였고 He 가스를 充塡流體로 사용하였다.

2.6 粒子의 充塡

20 ml의 메스실린더에 原料를 풀고루 넣고 振幅 2m

Table 1. Instrumental Conditions for Atomic Absorption Analysis

Element	Flame	Instrument Mode	Wave Length λ(mμ)	Lamp Current (mA)	Slit
Al	nitrous oxide/acetylene	Integrate	396.2	10	2
Ca	air/acetylene	direct	422.7	5	2
Mg	"	"	285.2	6	3
Fe	"	"	248.0	15	3

m, 振動數 1分間 약 2000 회되는 振動器위에 올리 약 10分間 充填시켜서 부피에 대한 質量을 계산하여 부피 密度로 하였다.

2.7 成形

직徑 10 mm, 길이 70 mm 되는 고무튜브에 약 6g의 試料를 넣은 다음 振動器위에 놓고 약 5분동안 充填시켜 Isostatic press 로 1238 kg/cm²와 4225 kg/cm²의 壓力下에서 成形하여 compacts 를 만들었다.

2.8 부피密度的 측정

부피密度的 측정은 mercury densimeter 를 사용하였으므로 그 계산방법은 다음과 같다.

$$S = \frac{W_1}{W_2} \times D_{Hg}$$

여기서

W₁ : 成形體의 건조質量

W₂ : 成形體의 水銀中에서 質量

D_{Hg} : 水銀의 密度

S : 成形體의 부피密度

2.9 理論密度

理論密度는 體比重에 대한 부피比의 百分률로 나타내었다.

2.10 金屬珪素의 MgO Coating

金屬珪素의 窒化反應과 鑄結作用에 阻礙을 주기 위하여 金屬珪素表面에 均一한 MgO 層을 만들어 줄 필요가 있다. Mg(NCO)₂ 6H₂O 를 증류수에 녹여(16.62g/200ml water) 溶液을 만들고 이 溶液에 金屬珪素 50g 을 넣어 slip 을 만들었다. 이 slip 을 出口가스溫度 100°C가 되도록 spray dryer 를 조절하여 乾燥시킨 다음 meker burner 위에서 熱處理하여 靑色연기가 보이지 않을때까지 지어 주면서 熱分解시키고 이것을 다시 300°C의 氬氣가마에 넣어 2시간 유지시켰다.

Ⅲ. 實驗結果 및 考察

微粒의 珪素試料에 대한 X-線回折分析의 結果는 Fig. 1 과 같다. 回折角(2θ)을 10~60°로 하였을때 金屬珪素의 (111), (220) 및 (311)面에서 뚜렷한 peak 들과 Al holder 의 것으로 보이는 작은 peak 를 볼수 있다. 微量의 金屬成分은 이 方法으로 定量할 수 없으므로 原子吸收器를 이용하여 중요한 不純物의 金屬成分에 대하여 분석하였는데 그 結果는 Table 2와 같다.

微粒의 金屬珪素와 窒酸마그네슘溶液으로 만든 slip 을 spray-dry 시킨 粒子, 이 粒子의 熱分解잔유물 및 金屬珪素의 走査顯微鏡사진을 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 金屬珪素의 粒子크기는 대개 10 μm 이하

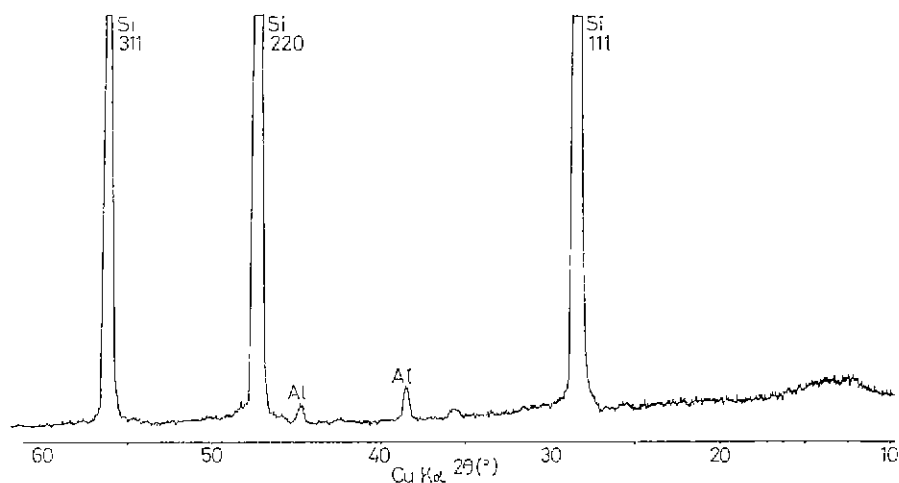


Fig. 1. X-ray Diffraction Pattern of Silicon.

Table 2. Impurities in washed Metal Silicon determined by Atomic Absorption Spectrophotometer.

Elements	Percent of Impurities
Al	0.282
Ca	0.352
Mg	0.003
Fe	0.425(1.317)

() ; the value in unwashed silicon

이며 비교적 길고 모서리를 가지는 粒子 모양을 갖고 있다. 窒酸마그네슘이 피복되어 있는 珪素粒子表面은 연속적인 皮膜으로 덮혀 있으며 熱分解시킨 것은 珪素表面에 不連續의이고 斑點같은 粒子가 불규칙하게 붙어 있음을 볼 수 있다.

窒酸마그네슘용액으로 만든 金屬珪素의 slip을 spray-dry 한 다음, 熱分解시킨 試料에 대하여 X-線回折分析을 한 결과는 Fig. 3 과 같다. 이 그림에서는 순수

한 金屬珪素를 대상으로 한 Fig. 1에서 볼 수 없던 MgO의 peak를 볼 수 있었는데 이것은 窒酸마그네슘의 熱分解로 生成된 것으로 생각된다.

微粒의 珪素粒子에 대하여 比表面積을 측정 한 結果는 比表面積이 $2826.753\text{m}^2/\text{kg}$ 이고 그 標準偏差가 $1.470166\text{E}^{-0.3}$ 이었다.

珪素의 微粒자와 中間粒子의 단독 또는 그들 混合物에 대한 充填密度와 成形體에 대한 孔隙密度 및 理論密度를 Fig. 4에 나타내었다. 두 粒子의 混合物에 대한 充填密度는 一種크기 粒子들의 充填密度보다 큰 값을 나타내었으며 微粒에 中間粒子를 차츰 많이 混合할수록 孔隙密度는 급격히 增加하였고 微粒 : 中間粒子의 비가 70 : 30일때 最大값을 나타내었는데 이때 理論密度값의 약 55%였다. 이들 混合物에 대하여 1408 kg/cm^2 및 4225 kg/cm^2 의 壓力으로 成形한 compacts의 孔隙比重에 있어서는 高壓으로 成形한 compacts가 低壓으로 成形한 compacts보다 더 높은 孔隙比重을 가지며 最大값은 孔隙比重 1.70g/cm^3 , 理論密度의 약 73

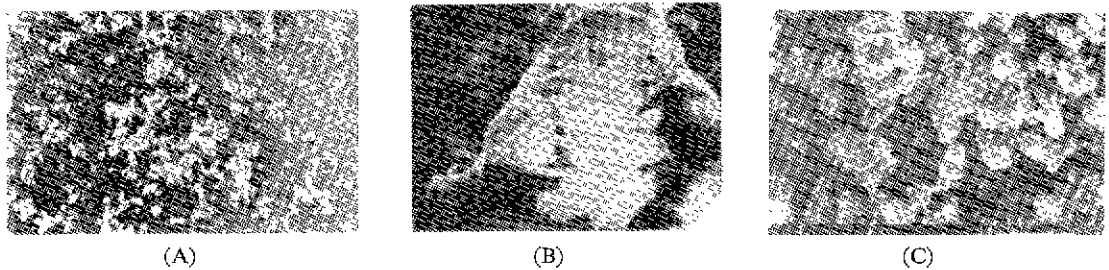


Fig. 2. Photographs of Scanning Election Microscope (A) fine silicon grains, (B) $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ doped silicon by spray-drying slip, (C) calcined (B).

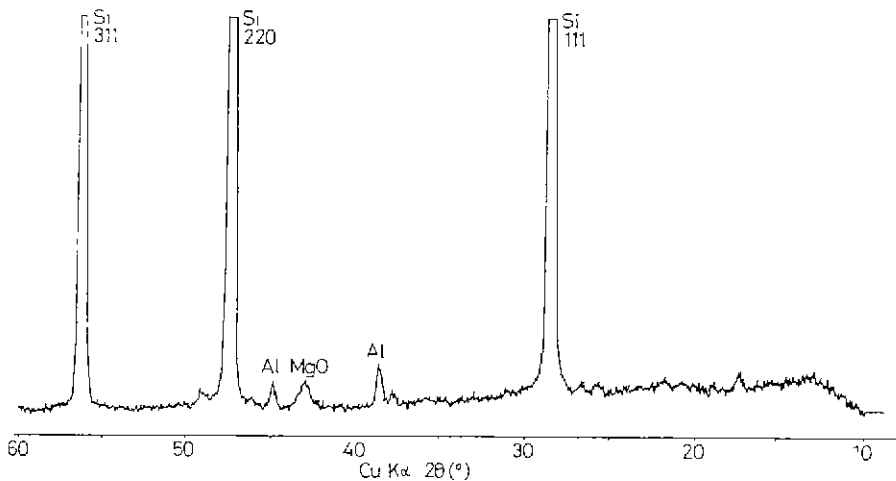


Fig. 3. X-ray Diffraction Pattern of Calcined Mixture of Silicon and Magnesium Nitrate.

였었다. 그러나 최대값과 최소값의 차이에 있어서는 充填物間의 차이보다 compacts間의 차이가 낮은 경향을 나타내었다. 또한 成形壓에 따른 孔隙密度의 差異를 살펴보면 高壓으로 만들어진 compacts의 差異가 低壓으로 만들어진 것들보다 더 크다. 이것은 成形壓을 크게 할 수록 粒度의 分布가 더욱 중요함을 나타내어 주는 것으로 생각된다. 充填物에 있어서는 粒度의 分布가 孔隙密度에 큰 영향을 주고 있음을 보여준다. 微粒과 粗粒간의 混合比 및 孔隙密度의 關係를 Fig. 5에 나타내었다. 이 그림에서도 Fig. 4와 비슷한 경향을 보여 주고 있는데 最大의 充填密度 및 孔隙密度값은 약간 높아서 充填密度 1.30 g/cm³ (理論密度의 약 56%)와 孔隙密度 1.71 g/cm³ (理論密度의 74%)이었다. 이예의 두 粒子間 比率는 粗粒 : 微粒이 70 : 30이었다.

微粒, 中間粒 및 粗粒을 섞어 最大의 充填密度를 갖는 充填物과 最大의 孔隙密度를 갖는 compacts를 만들기 위하여 Fig. 6에 나타낸 A, A', A'', B, B', B'', C, C', C'' 등 9點의 組成을 갖는 compacts를 만들어 이들에 대한 充填密度와 孔隙密度를 측정하여 Table 3에 나타내었다. A-group에서는 A'와 A''이 차례로 높은

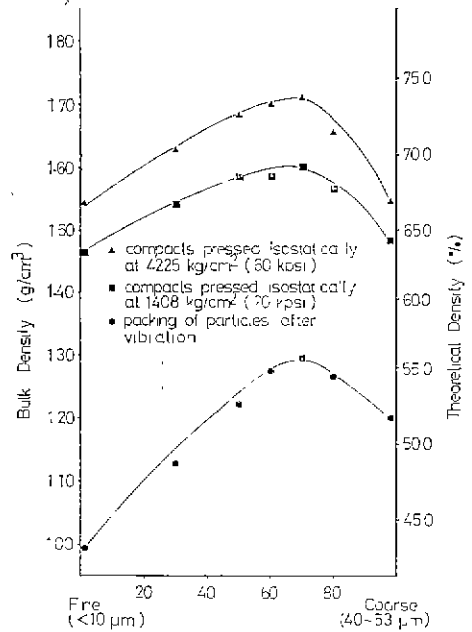


Fig. 5. Densities of Compacts and Packing of Metal Silicon Powders (fine-coarse particles)

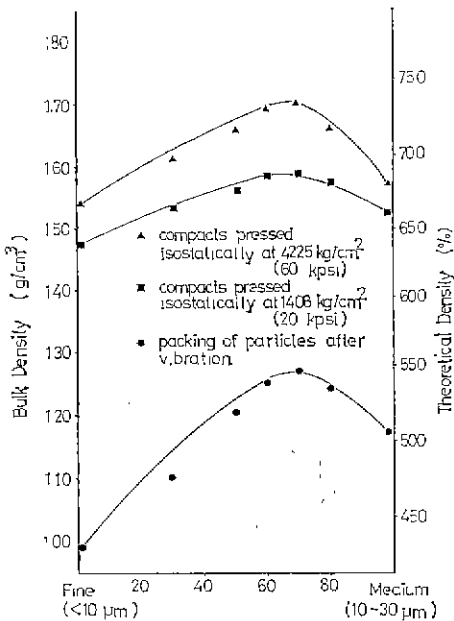


Fig. 4. Densities of Compacts and Packing of Metal Silicon Powders (fine-medium particles)

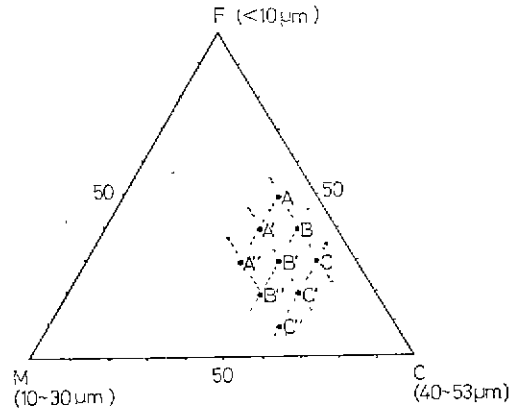


Fig. 6. Ternary Mixtures of Metal Silicon Powders (fine-medium-coarse particles)

理論密度값을 나타내었고 B-group에서는 B'와 B가 차례로 높은 理論密度값을 나타내었고 C-group에서는 C와 C'이 차례로 理論密度값을 나타내었고 있는데 모두 微粒의 量이 약 30%일때이며 그 다음이 微粒의 量이 약 40%일때이다. 最大값을 나타내는 B'點의 組成은 粗粒 50%, 中間粒 20% 및 微粒 30%일때인데 이點에서의 充填密度 1.43 g/cm³, 孔隙密度 1.80 g/cm³, 理論密

Table 3. Densities of Powder Packings and Compacts of the Graded Metal Silicon(Ternary Mixtures)

Samples	Densities		
	Packing of Particles (bulk, g/cm ³)	Compacts	
		(bulk, g/cm ³)	(theoretical, %)
A	1.33	1.53	70.3
A'	1.38	1.72	74.1
A''	1.40	1.74	75.0
B	1.40	1.75	75.4
B'	1.43	1.80	77.6
B''	1.38	1.72	74.1
C	1.42	1.77	76.3
C'	1.40	1.73	74.5
C''	1.32	1.60	69.0

도의 77.6%이다 이 값들은 2 粒子的 充塡物로 인한 것보다 훨씬 큰 값을 나타내고 있다.

IV. 結 論

反應結合窒化珪素(RBSM)를 合成하는데 原料가 되는 金屬珪素와 이들로 만든 compacts의 特性을 알아 보기 위하여 그 기초가 되는 실험을 행하였다. 여기서 얻은 자료는 다음과 같다.

- (1) 珪素內的 鐵分은 鹽酸處理로 약 2/3를 除去할 수 있었다.
- (2) 微粒의 珪素粒子는 10 μ m 이하로서 모서리는 예리한 편이었다.
- (3) 鹽酸마그네슘溶液으로 만든 金屬珪素의 Slip을 spray-dry 한후 熱分解시킴으로써 粒子表面에 비교적 均一한 MgO 피복을 만들 수 있었다.
- (4) 微粒의 金屬珪素의 比表面積은 2826.753 m²/kg이었다.
- (5) 두 粒子間의 充塡物은 粗粒 : 微粒 또는 中間粒 : 微粒의 무게比가 70 : 30일때 最大의 充塡密度를 보였다. 成形體의 부피密度도 이 比率의 것이 最大값을 보였다.
- (6) 3 種의 粒子充塡에서 最大의 充塡密度(1.43 g/cm³)와 最大의 compacts 부피比重(1.80 g/cm³, 77.6%)을 나타내는 粒度比는 粗粒 : 中間粒 : 微粒이 50 : 20 : 30이었다.

後記 ; 本 研究를 도와주신 영국 Leeds 大學의 Dr. A.

J. Moulson 과 Dr. Julian Evans 께 감사드립니다.

參 考 文 獻

- 1) A. J. Moulson; Review, "Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties", *J. Mater. Sci.*, 14 (1917-51) (1979).
- 2) Handbook of Thermophysical properties of solid Materials, Vol. 1 "Elements", edited by A. Goldsmith (Macmillan, New York, 1961).
- 3) Hand book of Chemistry and physics 54th ed. B 235 (CRC Press Cleveland, Ohio 1973/4).
- 4) I. Langmuir; *Phys. Rev. Ser.*, 22 329 (1913).
- 5) A. Atkinson, A. J. Moulson; "Science of Ceramics 3" p. 111. Brit. Ceram. Soc., Stoke-on Trent 1976.
- 6) P. Popper, S. N. Ruddlesden; "Preparation, properties and structure of silicon nitride", *Trans. Brit. Cer. Soc.*, 60 603-26 (1961).
- 7) Daniel B. Leiser; O. J. Whitmore, Jr., "Compaction behavior of ceramic particles", *Am. Ceram. Soc., Bull.*, 49 (3) 714-17 (1970).
- 8) A. E. P. Westman, H. R. Hugili; "The packing of Particles". *J. Am Ceram. Soc.*, 13 767-79 (1930).
- 9) 지응임, 한기성, 최상욱; "납석분쇄물의 충전에 관한 연구", *요업학회지* 10 (3) 54-61 (1973).
- 10) Ibia; "지온소성 납석질 Ladle 벽돌의 특성에 관한 연구", *요업학회지* 12 (2) 33-39 (1975).
- 11) R. K. McGeary; "Mechanical packing of Spherical particles", *J. Am. Cer. Soc.*, 44 (10) 513-22 (1961).
- 12) F. H. Norton; "Effect of grain sizing on shrinkage and porosity of Georgia kaolin refractories", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 12 330-37 (1933).
- 13) John A Mangels, Gerald J. Tengenhouse; "Sintering behavior and microstructural development of yttrium-doped reaction-bonded silicon nitride", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 60 (12) 1306-10 (1981).
- 14) A. Gachello, P. Popper; "Post-sintering of reaction-bonded silicon nitride", *Ceramurgia International* 5 (3) 110-114 (1979).
- 15) T. G. Chart; High temperature-high pressure 2 p. 461. (1970).
- 16) A. Atkinson, A. J. Moulson, Progress Report No. 5 (1975) SRC Research Grant B/SR/7943